

25X1

Page Denied

STAT

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. П. Н. ЛЕБЕДЕВА

На правах рукописи

Б. Н. МАЦОНАШВИЛИ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Автореферат диссертации,
представленной на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель —
доктор физико-математических наук
профессор Г. И. СКАНАВИ

Москва — 1958

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. П. Н. ЛЕБЕДЕВА

На правах рукописи

Б. Н. МАЦОНАШВИЛИ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Автореферат диссертации,
представленной на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель —
доктор физико-математических наук
профессор Г. И. СКАНАВИ

Москва — 1958.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Основной целью настоящей работы является выяснение характера диэлектрических потерь в щелочно-галогидных кристаллах, тщательное изучение наличия релаксационных потерь*) и факторов, влияющих на них в широкой частотной и температурной областях в наиболее чистых условиях.

В связи с выяснением этих вопросов были изучены также низкотемпературная проводимость и температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ исследуемых кристаллов (для многих из них впервые).

Диссертация состоит из двух глав. Первая глава посвящена литературному обзору, вторая — описанию методики и аппаратуры для измерений, изложению полученных результатов и их обсуждению. В конце главы приводятся краткие выводы.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Для того, чтобы обеспечить надежность измерений малых значений $\operatorname{tg} \delta$, необходимо было иметь образцы достаточно большой емкости.

*) Наличие не резко выраженных максимумов на низкочастотных кривых температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ «чистых» и примесных щелочно-галогидных кристаллов впервые установил Брикенридж (1). Многие исследователи пытались воспроизвести его результаты. Некоторым из них (2, 3) удалось наблюдать низкочастотные сдвиги максимумов на кривых $\operatorname{tg} \delta$ примесных кристаллов. Однако результаты наблюдений разных авторов весьма противоречивы.

С этой целью нами была выращена большая группа монокристаллов*), из которых изготавливались заготовки образцов толщиной 2—3 мм; образцы затем обрабатывались обезвоженным спиртом. Исследованные образцы, полированные или шлифованные, имели диаметр 50—80 мм и толщину 0,24—1 мм. Допуск на плоскопараллельность образцов не превышал 1—2 μ . Емкость образцов была около 70—200 pF.

Была разработана методика измерений частотной и температурной зависимости $\text{tg}\delta$ и ϵ в вакууме в области 10^2 — 10^6 гц от -140° до 550° . Это позволило получить надежные экспериментальные данные в наиболее чистых условиях. Изучение частотных и температурных характеристик $\text{tg}\delta$ и ϵ проводилось с помощью мостовых и резонансных методов от 10^2 до 10^{10} гц.

Значения $\text{tg}\delta$ щелочно-галоидных кристаллов малы, поэтому важную роль играет качественное покрытие образца электродами. Как известно, большие затруднения возникают при нанесении электродов на гигроскопичные образцы в атмосферных условиях. В некоторых случаях материал образца реагирует с веществом электрода (например, при серебрении некоторых кристаллов, содержащих йод). Нами были проверены следующие методы покрытия образцов электродами: серебрение и платинирование путем вжигания пасты, наклеивание фольги, покрытие аквадагом, вакуумное напыление (Al, Ag, Au), а также метод «оптической» подгонки исследуемых образцов к накладываемым на них электродам, изготовленным из химически чистого железа (известно, что при высоких температурах большинство металлов, кроме Pt и Fe, реагируют со щелочно-галоидными кристаллами). Плоскости электродов были обработаны с точностью до 1—2 μ , и они хорошо сохранялись при равномерном нагревании их в вакууме. Контрольные измерения показали, что значения $\text{tg}\delta$ образцов с накладными электродами не выше (а часто ниже), чем величина $\text{tg}\delta$ тех же образцов, по-

*) Часть кристаллов нами была выращена в Институте кристаллографии АН СССР.

За предоставление оборудования и консультации автор выражает благодарность Л. М. Беляеву.

серебрянных в вакууме или покрытых электродами путем вжигания серебряной пасты.

Метод «оптической» подгонки, использованный нами, технически труден, но он дает возможность проводить исследование в наиболее чистых условиях, позволяет изучать влияние различных факторов на свойства кристалла на одних и тех же образцах*).

В ходе измерений $\text{tg}\delta$ и проводимости γ было выяснено, что для устранения влияния следов влаги достаточен вакуум порядка 10^{-3} мм Hg, но при этом необходимо вымораживать остаточные следы влаги и паров масла, которые сильно искажают результаты измерений.

Температурные и частотные характеристики $\text{tg}\delta$, а также проводимость щелочно-галогидных кристаллов изучались, как правило, на одних и тех же образцах, так как проверка показала, что значения γ и $\text{tg}\delta$ резко зависят от всей предыстории образца.

При проведении полярографического анализа**) изученных кристаллов выяснилось, что в кристалл входит 6—10% (по весу) примесей, введенных в расплав. Кроме того, в исследуемых образцах часто обнаруживаются в заметных количествах примеси, проникшие в виде загрязнений. Как правило, при введении в расплав примесей очень небольшой концентрации в кристалл входит относительно больший процент примеси, чем при добавлении в расплав примесей большой концентрации— в последнем случае проявляется эффект «насыщения».

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были изучены температурные и частотные зависимости $\text{tg}\delta$ кристаллов LiF, NaCl, KCl, KBr, KJ, CsBr, KCl—KBr, KPC-5***)

*) Следует отметить, что этот метод будет являться также весьма полезным при изучении щелочно-галогидных кристаллов и других материалов, подвергшихся воздействию различных видов радиации.

**) За проведение полярографического анализа автор выражает благодарность З. Л. Моргенштерн.

***) Кристаллы LiF и KPC-5 были выращены не нами.

(«чистых» и с примесями Ag, Cu, Jn, Ti, Pb, Cd) в вакууме*) в области 10^2 — 10^6 гц (семейства кривых температурной зависимости $\text{tg}\delta$ кристаллов LiF и KCl были получены также в атмосферных условиях в области 10^2 — 10^7 гц от -170° до 350°).

Измерения температурной зависимости $\text{tg}\delta$ проводились также при 10^{10} гц в атмосферных условиях от 20° до 120° .

На специальной установке при $f \sim 10^7$ гц проводились прецизионные измерения значений $\text{tg}\delta$ при комнатной температуре.

Была изучена температурная (для некоторых кристаллов и временная) зависимость остаточной проводимости, а также температурная зависимость диэлектрической проницаемости.

Диэлектрические потери

Омические потери

Сравнение экспериментальных значений тангенса угла потерь ($\text{tg}\delta_s$) с вычисленными по сквозной проводимости ($\text{tg}\delta_v$) показало, что $\text{tg}\delta_v$ всегда ниже (или приблизительно равен) $\text{tg}\delta_s$.

Значения $\text{tg}\delta_v$ и $\text{tg}\delta_s$ близки примерно со 150°C при высоких частотах ($f \sim 10^6$ гц) и с 50°C — при низких частотах ($f \sim 10^3$ гц). Из анализа кривых температурной зависимости $\text{tg}\delta$ видно, что величина $\text{tg}\delta$ для большинства щелочно-галогенидных кристаллов при $f \sim 10^6$ гц от -140°C до $+150^\circ\text{C}$ и при $f \sim 10^3$ гц от -140°C до $+50^\circ\text{C}$ не превышает $3 \cdot 10^{-4}$ (меньшие потери обычными методами мы не имели возможности измерять). Из сравнения наших результатов с литературными данными следует, что полученные различными авторами значения $\text{tg}\delta$ для гигроскопичных кристаллов при измерении в атмосферных условиях сильно завышены (иногда на три порядка).

*) Существенным недостатком предыдущих исследований является то, что они проводились в атмосферных условиях и лишь в области звуковых частот, что затрудняло получение надежных результатов.

Расхождение между $\text{tg}\delta_s$ и $\text{tg}\delta_v$ при низких температурах можно объяснить наличием абсорбционных токов, протекающих через диэлектрик.

В связи с зависимостью проводимости кристаллов при невысоких температурах от времени можно полагать, что совпадение между $\text{tg}\delta_s$ и $\text{tg}\delta_v$, вычисленным по начальной проводимости, будет значительно лучше.

Из полученных результатов следует, что, несмотря на различие $\text{tg}\delta_s$ и $\text{tg}\delta_v$, диэлектрические потери в широком температурном интервале определяются в основном процессами проводимости.

Псевдо-дипольные потери

Из анализа экспериментальных данных видно, что на кривых $\text{tg}\delta$ «беспримесных» кристаллов, как правило, наблюдается один максимум, а на кривых $\text{tg}\delta$ примесных кристаллов — до четырех максимумов.

Для большинства кристаллов нам удалось проследить и частотные и температурные сдвиги всех максимумов. Таким образом, впервые была однозначно доказана релаксационная природа наблюдаемых на кривых $\text{tg}\delta$ максимумов*). Релаксационные максимумы наблюдались в той области температур, где значения $\text{tg}\delta$ составляли 10^{-3} — 10^{-1} и могли быть точно прослежены при измерении в вакууме.

Релаксационные максимумы на кривых $\text{tg}\delta$ наблюдались у кристаллов, не подвергшихся после выращивания дополнительной термической обработке. После термообработки образцов при температурах, близких к точке плавления кристалла, релаксационные максимумы на кривых $\text{tg}\delta$ сглаживались. Термообработка до 300°C на значения $\text{tg}\delta$ (так же как и на значения остаточной проводимости) практически не влияет.

*) Проследить релаксационные максимумы на кривых температурной зависимости $\text{tg}\delta$ при $f=10^{10}$ гц мы не имели возможности, так как они, согласно оценке, должны наблюдаться при очень высоких температурах (350° и выше).

Механизм псевдо-дипольных потерь щелочно-галлоидных кристаллов можно представить следующим образом. Наличие максимума на кривой $\text{tg}\delta$ «чистых» кристаллов обусловлено реориентацией «пар», состоящих из катионных и анионных вакансий. Появление дополнительных максимумов на кривых $\text{tg}\delta$ кристаллов с двухвалентными примесными ионами связано с наличием комплексов, образовавшихся из двухвалентных примесных ионов и вакансий, а также комплексов, состоящих из ядер краевой дислокации и вакансий соответствующих знаков.

С помощью дислокационного механизма можно объяснить также наличие нескольких максимумов на кривых $\text{tg}\delta$ кристаллов с одновалентными примесными ионами.

Оценка энергии активации релаксирующих комплексов

Из экспериментальных данных были вычислены постоянные времени релаксирующих групп τ , а также оценены значения энергии активации релаксирующих групп U по сдвигам максимумов на частотных и температурных кривых $\text{tg}\delta$, полученных для одних и тех же образцов. Значения U оказались порядка 0,7—1 эв и с точностью $\pm 0,1$ эв совпали с энергией активации, рассчитанной по теории абсолютных скоростей реакций. Энергию активации U можно определить не только по сдвигу максимумов, но и с помощью одной кривой температурной зависимости $\text{tg}\delta$, если при этом известно (или можно приближенно оценить из оптических данных) значение собственных частот колебаний ионов релаксирующих групп ν .

Вычисленные нами по заданным ν значения U оказались равными 0,5—0,8 эв.

Как показывают расчеты, зная полуширину кривой ΔT , U_m и T_m (U_m — энергия активации при $T = T_m$, T_m — температура, при которой релаксационные потери достигают максимума), можно найти значения $\frac{dU}{dT}$ и $\frac{d^2U}{dT^2}$.

Из сравнения теоретических и экспериментальных кривых температурной зависимости $\text{tg}\delta/\text{tg}\delta_{\text{max}}$ от T/T_m видно, что в

отличие от всех ранее известных случаев (полярных жидкостей, полярных полимеров и др.) экспериментальные кривые не шире, а уже теоретических. Очевидно, это не может быть связано с наличием «набора» релаксирующих групп, что, как известно, приводит к обратному соотношению. Однако наблюдаемый нами факт можно объяснить, если предположить, что величина U зависит от температуры. Даже в случае слабого уменьшения U с повышением температуры, например, в связи с термическим расширением кристалла, будет наблюдаться заметное сужение экспериментальных кривых.

Из анализа данных о частотной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ следует, что экспериментальная полуширина кривой, характеризующей релаксационные потери, в пределах ошибок измерений совпадает с вычисленной: $\Delta \omega = 1,73 \omega_m$ (ω_m — частота, при которой наблюдается максимум).

Энергии активации различных комплексов близки, и это затрудняет идентификацию дополнительных максимумов, однако максимум, наблюдающийся на кривой $\operatorname{tg} \delta$ «чистых» кристаллов, можно проследить и на кривых $\operatorname{tg} \delta$ примесных кристаллов.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ

При исследовании температурной зависимости диэлектрической проницаемости, как и следовало ожидать, мы не наблюдали заметной дисперсии ϵ в области релаксационных потерь.

Были получены кривые температурной зависимости ϵ (для многих кристаллов впервые).

Из анализа экспериментальных данных следует, что соотношение

$$\frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dT} = \text{const.} \cdot T^{3/2}$$

установленное эмпирически (4) для частного случая (и согласующееся для кристаллов LiF и NaCl с коэффициентами темпе-

ратурной зависимости ϵ , вычисленными на основании квантово-механических расчетов), справедливо для многих изученных нами кристаллов в области 10^3 — 10^6 гц.

Оценка концентрации неассоциированных вакансий, определяющих электропроводность (n), и концентрации нейтральных «пар», состоящих из вакансий разных знаков

Концентрация дефектов n , рассчитанная по данным остаточной проводимости с учетом температурной зависимости энергии активации U_{γ} , оказывается (при 230°C) порядка 10^{18} см^{-3} *) (несколько меньшее значение имеет n , рассчитанное по $\text{tg}\delta$, при 1 кгц). Как показывает оценка, n , рассчитанное по $\text{tg}\delta$, при высокой частоте и высокой температуре (при 230°C), оказывается около 10^{16} см^{-3} .

Концентрация «пар», состоящих из вакансий разных знаков, вычисленная для различных кристаллов по величине $(\text{tg}\delta)_{\text{релаксационная}}$, оказалась около 10^{17} см^{-3} .

Величина n , рассчитанная для образцов KCl, подвергшихся термической обработке вблизи температуры плавления кристаллов, примерно в десять раз меньше, чем для образцов, не подвергшихся термической обработке**).

Низкотемпературная проводимость

Значение сквозной проводимости кристаллов при введении в них примесных ионов, как правило, возрастает, особенно при добавлении двухвалентных примесных ионов. У изоморфных кристаллов KCl—KBr проводимость оказалась несколько выше, чем у кристаллов KCl или KBr.

Величина $\gamma_{\text{св}}$ кристаллов KCl, KJ и KCl—KBr с примесными ионами Tl, даже при значительных концентрациях таллия, оказалась ниже, чем для «чистых» кристаллов.

*) Без учета температурной зависимости n оказывается порядка $(10^{19}$ — $10^{20})$ см^{-3} .

**) Обнаружить релаксационные максимумы на кривых $\text{tg}\delta$ кристаллов после такой термообработки обычно не представляется возможным из-за недостаточной чувствительности аппаратуры.

У некоторых кристаллов на графике $\lg \gamma_{\text{св}} = \varphi (1/T)$ был обнаружен дополнительный излом.

Кристаллы CsBr, изученные нами, не имеют области «примесной» проводимости вплоть до 50°C, что видно из сравнения полученных нами результатов с литературными данными (5).

* * *

Основные результаты данной работы обсуждались на Всесоюзных конференциях по физике диэлектриков в г. Томске (в 1955 г.) и в г. Днепропетровске (в 1956 г.) и изложены в статьях:

1. Б. Н. Мацинашвили, ЖЭТФ, т. 31, в. 6, 1110 (1956).
2. Б. Н. Мацинашвили, Изв. АН СССР, сер. физич., т. XXII, № 3, 366 (1958).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Breckenridge, J. Chem. Phys., 16, 959 (1948); 18, 913 (1950).
2. Mr. Y. Haven, J. Chem. Phys., 21, 71 (1953).
3. G. Jacobs, Naturwissensch., 42, 575 (1955).
4. P. T. Narasimhan, Proc. Nat. Inst. Sci. India. A 21, 133 (1955).
5. H. W. Harpur, R. L. Moss, A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., A 232, 196 (1955).

Approved For Release 2009/01/16 : CIA-RDP80T00246A005100370002-3

Л198573 от 24/III 1958 г.

Зак. 630

Тир. 125

Типография Хлебонэдата, Москва, Шелелиха, 4-я ул., д. 1а

Approved For Release 2009/01/16 : CIA-RDP80T00246A005100370002-3